

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-26696
(P2000-26696A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	4 J 0 3 8
C 0 8 L 23/16		C 0 8 L 23/16	5 G 3 0 5
C 0 9 D 123/16		C 0 9 D 123/16	
153/00		153/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-199201

(22) 出願日 平成10年7月14日 (1998. 7. 14)

(71) 出願人 000183406

住友電装株式会社

三重県四日市市西末広町1番14号

(72) 発明者 山野 能章

三重県四日市市西末広町1番14号 住友電
装株式会社内

(72) 発明者 藤本 浩司

三重県四日市市西末広町1番14号 住友電
装株式会社内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性耐摩耗性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃剤の分散性を良好にして、難燃化に必要な十分量の難燃剤を配合しても、機械的強度や耐摩耗性、柔軟性等の特性を満足することができる難燃性耐摩耗性樹脂組成物及びこれを被覆材とする自動車用電線を提供する。

【解決手段】 ポリマー成分としてのプロピレン-エチレンブロックコポリマー及びポリオレフィン-ゴム熱可塑性エラストマー、並びに金属水酸化物を含有する難燃性樹脂組成物であって、前記ポリマー成分におけるプロピレン-エチレンブロックコポリマーの含有率が80～10重量%で、前記ポリオレフィン-ゴム熱可塑性エラストマーの含有率が20～90重量%であり、且つ前記ポリマー成分100重量部に対して、前記金属水酸化物30～300重量部含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリマー成分としてのプロピレン-エチレンブロックコポリマー及びポリオレフィン-ゴム熱可塑性エラストマー、並びに金属水酸化物を含有する難燃性樹脂組成物であって、

前記ポリマー成分におけるプロピレン-エチレンブロックコポリマーの含有率が 80～10 重量%で、前記ポリオレフィン-ゴム熱可塑性エラストマーの含有率が 20～90 重量%であり、

且つ前記ポリマー成分 100 重量部に対して、前記金属水酸化物 30～300 重量部含有することを特徴とする難燃性耐摩耗性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記ポリオレフィン-ゴム熱可塑性エラストマーは、ポリプロピレン-エチレンプロピレンゴム熱可塑性エラストマーである請求項 1 に記載の難燃性耐摩耗性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記金属水酸化物は、直径 0.1～5 μ m である請求項 1 又は 2 に記載の難燃性耐摩耗性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の樹脂組成物を被覆材として用いたことを特徴とする自動車用電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主に自動車用電線の被覆材料に好適な難燃性耐摩耗性樹脂組成物に関するものであり、詳しくは燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生せず、且つ電線被覆材として要求される難燃性、耐摩耗性、引張特性、屈曲性、柔軟性などの特性を満足できる難燃性耐摩耗性樹脂組成物及び該樹脂組成物を被覆材料として用いた自動車用電線に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】電線の絶縁被覆材料としては、絶縁性に優れ、また難燃性、耐油性、耐オゾン性、耐水性という被覆材料として要求される特性を有し、しかも可塑性や充填材等の配合材を適宜選択することによって、耐熱用から耐寒用まで、硬質から軟質まで使用目的に応じたものが得られ易いことから、ポリ塩化ビニル (PVC) が、現在一般に被覆材料として多く用いられている。

【0003】しかし、PVC は、ハロゲン含有ポリマーであるため、燃焼時に塩化水素等の有害なガスを発生し、ケーブル火災などが起ると、発生した塩化水素ガスにより、配電等の金属物の金属腐食等の二次的被害を引き起こす原因となる。また、近年、環境保護に対する意識の高まりから、プラスチック材料等の産業廃棄物の削減及びリサイクル化が重要になり、自動車用のワイヤーハーネス電線の被覆材として使用されている PVC についても、焼却時に発生する塩化水素ガスが問題視されるようになってきた。このため、有害なハロゲン化水素ガ

スを発生しないノンハロゲン系の難燃性被覆材が求められている。

【0004】現在、ノンハロゲン系難燃材料としては、ポリオレフィン系樹脂に非ハロゲン系の難燃剤として金属水酸化物を配合したものが代表的である。しかし、このノンハロゲン系難燃材料は、PVC と比べて柔軟性や屈曲性に劣り、しかも必要な難燃性を確保するためには、難燃剤である金属水酸化物を多量に配合させる必要があり、難燃剤の配合量が多くなると耐摩耗性や引張強度という機械的強度が著しく低下することになり、更には耐寒性、低温屈曲性、耐白化性も劣っている。耐摩耗性の低下は、特に自動車電線のように被覆材の厚みが 0.1～1mm といった薄肉電線の被覆材には不適であり、耐寒性、低温屈曲性、耐白化性の低下は電線の被覆材として問題になる。

【0005】難燃剤として金属水酸化物を用いながら、難燃性と機械的強度を満足させる難燃性樹脂組成物としては、特公平 7-110912 号に、ポリマー成分として低結晶性ポリオレフィン及び熱可塑性エラストマーとの混合物を用いたものが提案されている。これは、熱可塑性エラストマーを混合することにより、耐熱性、可撓性を確保するとともに、難燃剤の分散性が良好な低結晶性ポリオレフィンを用いることにより、難燃剤の分散性が劣っている熱可塑性エラストマー含有組成物であっても難燃化に必要な量の難燃剤の配合を可能にして、難燃性と引張強度を満足させようとしたものである。しかし、難燃剤による難燃化確保のために、難燃剤を多量に配合すると耐摩耗性の低下が助長されることになり、難燃性と耐摩耗性をバランスよく満足させることは困難であった。

【0006】また、特開平 9-31271 号には、メルトフローレート、密度、分子量分布が異なる 2 種類のエチレン-オレフィン (例えばプロピレン) コポリマー、及び難燃剤を配合した難燃性耐摩耗性樹脂組成物が提案されている。これは、低密度エチレン-オレフィン (例えばプロピレン) コポリマーにより難燃剤の分散性を保持し、中密度エチレン-オレフィン (例えばプロピレン) コポリマーにより耐摩耗性を付与するものである。しかし、この樹脂組成物においても、難燃化に十分な難燃剤を配合しようとする、ポリマー成分における低密度エチレン-オレフィンコポリマーの割合を上げる必要があり、そうすると相対的に強度 (耐摩耗性) が低下するため、やはり難燃性と耐摩耗性とのバランスを取ることが困難であった。また、この樹脂組成物において、耐摩耗性を上げるべく中密度エチレン-オレフィン (例えばプロピレン) コポリマーの含有割合を上げると、伸びが小さくなり、電線用被覆材として柔軟性を確保できなくなる。つまり、耐摩耗性と柔軟性とのバランスをとることが困難であった。

【0007】本発明は、このような事情に鑑みてなされ

たものであり、その目的とするところは、難燃剤の分散性を良好にして、難燃化に必要な十分量の難燃剤を配合しても、機械的強度や耐磨耗性、柔軟性等の特性を満足することができる難燃性耐摩耗性樹脂組成物及び自動車用電線を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の難燃性耐摩耗性樹脂組成物は、ポリマー成分としてのプロピレン-エチレンブロックコポリマー及びポリオレフィン-ゴム熱可塑性エラストマー、並びに金属水酸化物を含有する難燃性樹脂組成物であって、前記ポリマー成分におけるプロピレン-エチレンブロックコポリマーの含有率が80～10重量%で、前記ポリオレフィン-ゴム熱可塑性エラストマーの含有率が20～90重量%であり、且つ前記ポリマー成分100重量部に対して、前記金属水酸化物30～300重量部含有することを特徴とする。前記ポリオレフィン-ゴム熱可塑性エラストマーは、ポリプロピレン-エチレンプロピレンゴム熱可塑性エラストマーであることが好ましく、前記金属水酸化物は、直径0.1～5 μ mであることが好ましい。

【0009】本発明の自動車用電線は、本発明の難燃性耐摩耗性樹脂組成物を被覆材として用いたことを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の難燃性耐摩耗性樹脂組成物は、プロピレン-エチレンブロックコポリマー及びポリオレフィン-ゴム熱可塑性エラストマーをポリマー成分とし、難燃剤として金属水酸化物を含有する樹脂組成物である。

【0011】上記プロピレン-エチレンのブロックコポリマー（P-Eブロックコポリマー）とは、ポリエチレンブロック及びポリプロピレンブロックを含むコポリマーで、ポリエチレンブロック及びポリプロピレンブロックの他にエチレン及びプロピレンがランダムに重合したランダムゾーンが含まれているものも包含される。プロピレン-エチレンのコポリマーには、大別してブロックコポリマーとランダムコポリマー（ランダムゾーンのみで構成されるコポリマー）があるが、プロピレン-エチレンのランダムコポリマー（P-Eランダムコポリマー）は、剛性が弱く、耐磨耗性が劣っている。これに対しP-Eブロックコポリマーは、P-Eランダムコポリマーよりも結晶性が高く、硬質で耐磨耗性に優れる反面、プロピレンホモポリマー（アイソタクチック型）よりも結晶性が低くて、硬質ではなく、柔軟性、可撓性の点からも好ましい。さらに、P-Eブロックコポリマーは、難燃剤の分散性の点で、エチレンホモポリマー又はプロピレンホモポリマーよりも優れている。従って、難燃性確保のために不必要に大量の難燃剤を配合しなくても、必要量の難燃剤の配合により難燃性を確保できるので、難燃剤配合による耐磨耗性、強度の低下を抑制でき

る。

【0012】尚、本発明に用いられるP-Eブロックコポリマーの種類は特に限定せず、市販されているものを使用することができる。

【0013】本発明に用いられるポリオレフィン-ゴム熱可塑性エラストマーは、ポリオレフィンを硬質相とし、ゴムを軟質相とする熱可塑性エラストマーで、ポリオレフィンとしては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）が挙げられ、ゴムとしては、エチレン・プロピレンゴム（EPM）、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体ゴム（EPDM）、ポリブタジエン、ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエンなどのゴムが挙げられ、上記各ブロックの種々の組み合わせから得られるポリオレフィン-ゴム系熱可塑性エラストマーが用いられる。具体的にはPE-EPMエラストマー、PE-EPDMエラストマー、PP-EPMエラストマー、PP-EPDMエラストマー、PE-ポリブタジエンエラストマー、PE-ポリイソブレンエラストマー、PP-ポリブタジエンエラストマー等が挙げられ、これらの内の1種又は2種以上混合して用いてもよい。但し、P-Eブロックコポリマーとの相溶性の点、硬度及び機械的強度の点から、ポリオレフィンとしてポリプロピレンが好ましく、ゴムとしてEPMが好ましい。従って、本発明の樹脂組成物におけるポリオレフィン-ゴム系熱可塑性エラストマーとしては、ポリプロピレン-エチレン・プロピレンゴム系エラストマー（PP-EPMエラストマー）が好ましく用いられる。

【0014】ポリオレフィン-ゴム熱可塑性エラストマーは、被覆材に柔軟性、可撓性を付与する働きがあり、またプロピレン系ポリマーの欠点である折り曲げ時の白化を抑制することもできる。さらに、このような熱可塑性エラストマーは、エチレン-プロピレンブロックコポリマーと同様に、難燃剤の分散性が優れていて、必要量の難燃剤の配合により難燃性を確保するとともに、難燃剤の配合による耐磨耗性、強度の低下を抑制できる。

【0015】ポリマー成分における上記ブロックコポリマーと熱可塑性エラストマーとの混合比率は、前記プロピレン-エチレンブロックコポリマー80～10重量%に対して前記ポリオレフィン-ゴム熱可塑性エラストマー20～90重量%である。かかる範囲において、電線の被覆厚みに応じて適宜選択すればよい。つまり、被覆材の厚みが比較的に大きい場合には、被覆材が摩耗消失するまでには多少の時間がかかるために、耐磨耗性に対する要求はそれ程厳しくはなく、専ら難燃性と柔軟性を確保することに主眼をおいて選択する必要がある。つまり、熱可塑性エラストマーの含有割合を大きくする必要はある。反対に被覆材の厚みが小さい場合には、柔軟性が劣っている場合であっても電線としての問題は少ないが、耐磨耗性の要求が厳しくなるので、プロピレン-エチレンブロックコポリマーの割合を大きくする必要があ

る。

【0016】本発明の樹脂組成物に用いられる金属水酸化物は、2価又は3価の金属の水酸化物が挙げられ、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムなどが好適に用いられる。

【0017】金属水酸化物の粒径は特に限定しないが、ポリマーへの分散性、作業性、電線特性等の点から平均粒径0.1~5 μ mであることが好ましい。0.1 μ m未満では微粉末で取扱いが困難な傾向にあり、5 μ mを超えるとポリマーへの分散性が低下する傾向にあるからである。

【0018】また、上記金属水酸化物は、そのまま用いてもよいが、凝集防止、ポリマーへの分散性の向上、接着性等の向上の目的で、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、脂肪酸又はその金属塩で表面処理したものをを用いてもよい。

【0019】本発明の樹脂組成物における金属水酸化物の配合量は、ポリマー成分（P-Eブロックコポリマーと熱可塑性エラストマーの合計）100重量部に対して30~300重量部、好ましくは50~150重量部である。30重量部未満では難燃性を確保することができず、300重量部を超えると、伸び、引張強度、耐摩耗性という物理的特性が低下しすぎて、被覆材として不十分だからである。

【0020】本発明の樹脂組成物には、上記ポリマー成分、金属水酸化物の他、酸化防止剤、架橋助剤、銅害防止剤、着色剤、潤滑剤等の配合剤を、耐摩耗性、難燃性、強度等の特性を低下させない範囲で適宜配合することができる。

【0021】本発明の自動車用電線は、上記構成を有する本発明の難燃性耐摩耗性樹脂組成物を被覆材として用いたものである。本発明の難燃性耐摩耗性樹脂組成物を被覆材として用いることにより、自動車用電線として要求される難燃性、耐摩耗性、強度、柔軟性を満足できる。

【0022】

【実施例】〔評価方法〕本発明の実施例で用いた評価方法は、以下の通りである。

【0023】①難燃性

JASO D611の水平燃焼試験に基づいて行なった。すなわち、口径約10mmのブンゼンバーナで、還元炎の長さを約35mmに調整し、図1に示すように試験片を水平に支持して、試験片中央部の下側から30秒以内で燃焼するまで炎を当てた後、炎を静かに取り去った。そして、試験片の燃焼時間が15秒以内の場合を良好とした。

【0024】②引張強度（単位：MPa）

JASO D611の絶対引張試験に基づいて行なった。ダンベル状試験片又は管状試験片を作成し、該試験片の両端を振り子形引張試験機で、ダンベル状試験片の

場合は300mm/min、管状試験片の場合は500mm/minの引張速さで引張り、試験片の切断時の荷重を測定した。測定値が大きいほど、引張強度が大きく優れており、電線・ケーブルとしては15.7MPa以上必要である。

【0025】③伸び（単位：%）

②引張試験において、試験片が切断したときの元の長さに対する伸び率（%）を測定した。伸び率が大きい程、被覆材として柔軟であることを示す。

【0026】④耐摩耗性（単位：回）

ブレード往復試験法により評価した。すなわち、長さ750mmの試験片を、図2のように固定し、先端にJIS G3521（硬鋼線）に規定されたC種の硬鋼線を使用した径0.45 \pm 0.015mmがついたメタルプランジャを接触させて、荷重7Nを加えた。次に、このメタルプランジャを50~60回/minの速さで10mmの往復運動をさせ、硬鋼線が導体と接触するまでの往復回数を測定した。1個所の測定を行なった後、試験片を100mm移動し、時計方向に90度回転させて固定して、同じ試験を繰返した。往復回数が300回以上であれば合格とする。

【0027】⑤柔軟性

電線を折り曲げた時の手感触により判断した。折り曲げた時の柔軟さが十分なときを良好とし、不十分な時を不良と判断した。

【0028】〔電線の作製〕断面積0.5mm²の導体（直径0.32mmの軟銅線を7本撚ったもの）表面に、表1に示す配合組成を有する樹脂組成物を押し出し成形機で押出して、被覆厚み0.3mmとなるように被覆することにより、被覆材の組成が異なる電線No.1~7を作製した。No.1, 2は本発明実施例に該当し、No.3~7は比較例に該当する。

【0029】尚、押し出条件は、ダイス温度210℃、シリンダ温度200℃、線速300m/minとした。また、P-Eブロックコポリマーとしては、株式会社トクヤマ製のMK640を用い、ポリプロピレン-エチレンプロピレンゴム熱可塑性エラストマー（PP-EPMエラストマー）としては、株式会社トクヤマ製のP.E.R410Eを用いた。また、プロピレンホモポリマー（PPホモポリマー）としては、結晶性の高いアイソタクチックホモポリマーを用いた。さらに、水酸化マグネシウムとしては、粒径1 μ mでステアリン酸で表面処理したものをを用いた。潤滑剤としては、ステアリン酸亜鉛を用い、老化防止材としては、フェノール系であるトミノックスTT（吉富製薬社製）を用いた。

【0030】作製した各電線について、難燃性、耐摩耗性、引張強度、伸び、柔軟性を、上記評価方法に基づいて評価した。結果を配合組成とともに、表1に示す。

【0031】

【表1】

		実 施 例		比 較 例				
電線 No.		1	2	3	4	5	6	7
配 合	P-E' ブロックポリマー	80	10	—	—	—	90	50
	PP' ブロックポリマー	—	—	50	—	—	—	—
	P-E ランダムコポリマー	—	—	—	50	—	—	—
	高密度 PE	—	—	—	—	50	—	—
	低密度 PE	—	—	—	—	50	—	—
	PP-EPDM エラストマー	20	90	50	50	—	10	50
	水酸化マグネシウム	50	150	100	100	20	200	400
	老化防止材	1	1	1	1	1	1	1
	潤滑剤	1	1	1	1	1	1	1
	含有量合計	202	252	202	202	122	302	502
評 価	難燃性	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好
	耐摩耗性(回)	1250	350	2310	89	220	510	63
	引張強さ(MPa)	35	16	38	15	22	43	8
	伸び(%)	670	380	80	690	570	380	20
	柔軟性	良好	良好	不良	良好	良好	不良	良好

【0032】No. 3 から、熱可塑性エラストマーと組合わせて用いるポリマーが、結晶性が高く硬質の PP ホモポリマーでは、耐摩耗性には優れるが、伸びが低下して柔軟性が不良となることがわかる。逆に、No. 4 から、熱可塑性エラストマーと組合わせて用いるポリマーが、結晶性が低い軟質の P-E ランダムコポリマーでは、伸びが大きく、柔軟性に優れるが、耐摩耗性が低下しすぎることがわかる。さらに、No. 5 から、ポリマー成分として低密度 PE と高密度 PE とのブレンドでは耐摩耗性が不十分であることがわかる。

【0033】また、No. 5 から、難燃剤の含有量が 20 重量部程度では難燃性を満足できず、逆に 400 重量部も含有すると、耐摩耗性、引張強度という強度特性が低下しすぎ、さらに伸びも低下することがわかる (No. 7 参照)。

【0034】さらに、ポリマー成分として P-E ブロ

ックポリマーと PP-EPDM エラストマーとの組合わせであっても、ポリマー成分の P-E ブロックコポリマーの含有率が 90 重量%になると、剛性が大きくなりすぎて、柔軟性が不良になることがわかる。

【0035】

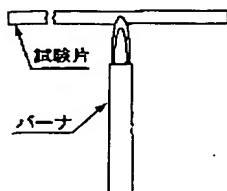
【発明の効果】本発明の難燃性耐摩耗性樹脂組成物は、環境に優しいノンハロゲン材料で、しかも難燃剤として金属水酸化物を用いても、耐摩耗性、強度、柔軟性という物理的特性を満足しつつ、難燃性を満足できる。従って、耐摩耗性、強度、柔軟性という特性が要求される電線被覆材料、特に自動車用電線の被覆材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

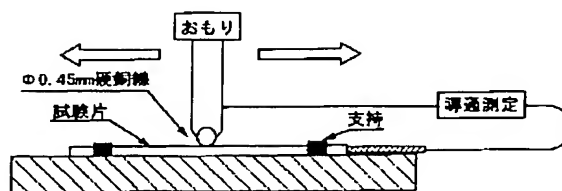
【図 1】難燃性試験を説明するための図である。

【図 2】耐摩耗性試験を説明するための図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F 1

ターマコード (参考)

H 0 1 B 3/28

H 0 1 B 3/28

BEST AVAILABLE COPY

Fターム(参考) 4J002 AC03Y AC06Y BB03X BB12X
BB15Y BP02W DE076 DE086
DE146 FB096 FB166 FB236
FD070 FD090 FD136 FD150
FD170 GQ01
4J038 CB082 CB102 CQ021 HA216
MA14 NA11 NA15 PB07 PB09
5G305 AA02 AB17 AB18 AB25 AB35
BA13 CA01 CA47 CA52 CC03
CD13